

ОБРАБОТКА ЖИДКОГО ЧУГУНА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

И.А. Мезенцева, В.В. Горбенко

Разработанная и испытанная экономически эффективная и экологически щадящая технология утилизации отходов, которые образовались после электроэрозионной обработки никелевых сложнолегированных сплавов. Предложенная технология переработки заключается в процессе двух этапного восстановления гранулированных окисленных отходов.

Ключевые слова: гранулы, легирование, элементы, чугун, свойства.

Розроблена і випробувана економічно ефективна і екологічно щадна технологія утилізації відходів, які утворилися після електроерозійної обробки нікелевих складно легованих сплавів. Запропонована технологія переробки полягає у процесі двох етапного відновлення гранульованих окислених відходів.

Ключові слова: гранули, легування, елементи, чавун, властивості.

Developed and proven cost-effective and environmentally friendly recycling technology, which emerged after the electrical discharge machining nickel alloys complexly. The proposed technology for processing is in the process of two landmark granular recovery of oxidized waste.

Keywords: pellets, alloying, elements, cast iron, properties.

Введение

Наиболее эффективным методом улучшения свойств железоуглеродистых сплавов является их легирование такими элементами как Ni, Cr, Cu, V, Mo, W. Этот эффект происходит вследствие положительного влияния легирования на свойства фаз металла путём изменения их кристаллических структур. В то же время для такой операции зачастую не требуется дополнительного дорогостоящего оборудования.

Однако постоянное удорожание легирующих элементов ограничивает область их применения. В то же время большие объёмы сложного по составу вторичного сырья, содержащего эти элементы, перерабатываются со значительной или полной их утратой. Кроме того, отсутствие переработки или ее несовершенство, отрицательно влияет на окружающую среду. Перспектива полного использования элементов даёт литейному производству дополнительные материалы. Таким образом, предлагаемый процесс является экономически целесообразным и экологически щадящим. Вышеизложенное касается переработки никельсодержащих гранулированных отходов, образующихся в ходе электродуговой обработки деталей из сложнолегированных сплавов. Данное исследование посвящено разработке специальной технологии переработки гранулированных отходов.

Цели исследования

Целью исследования является применение гранулированных отходов после их предварительной обработки в качестве легирующих присадок для улучшения свойств чугуна. Благодаря такому подходу применение дорогих ферросплавов минимизируется или даже упраздняется.

Для достижения поставленной цели следует решить следующие задачи:

- исследовать условия образования гранул;
- разработать оптимальный процесс предварительной обработки;
- показать эффективность легирования чугуна обработанными гранулированными отходами.

Физические явления образования гранулированных отходов в ходе электродуговой обработки никельсодержащих сплавов

Отходы, подлежащие переработке, являются гранулами, образовавшимися в ходе электродуговой обработки турбинных лопастей из никелевых сплавов. Данный метод обработки основывается на применении электрического разряда, возникающего между электродом и заготовкой. Этот эффект ведёт к трансформации электрической энергии в теплоту. Существуют четыре разновидности данного метода: обработка искрой, электрическим импульсом, электрической дугой и анодно-механический способ. Они различаются по типу электрического разряда (искра, дуга), по силе электрического импульса и напряжению и по некоторым другим параметрам. Они также различаются по получаемым техническим результатам и применяемому оборудованию. Тем не менее, все они основаны на применении электрической эрозии.

В целом физический механизм машинной зачистки зависит от энергии импульса тока, распределяемого в аноде, катоде и разрядной колонне. Концентрированный поток энергии вырабатывается в течение очень короткого периода времени. В результате избыток металла удаляется с рабочей поверхности заготовки. Поверхность изменяет свою структуру и свойства, электрод изнашивается, а рабочая жидкость разлагается. Во время удаления с поверхности избыточный металл переходит в жидкое или газообразное состояние, или остаётся в твёрдом состоянии.

Количество удаляемого избыточного металла в газообразном состоянии увеличивается с уменьшением времени импульса тока при неизменной энергии импульса. Рабочая жидкость собирается у разрядного канала и испаряется. Образуется газовая среда под давлением в сотни атмосфер. В результате рабочая поверхность подвергается сильному механическому воздействию. Последующая конденсация металлосодержащего пара приводит к значительному снижению давления газовой среды до значений ниже атмосферного. Перегретый расплавленный металл с поверхности начинает кипеть. Происходит взрывное разбрызгивание металла в воздух. Такой же процесс приводит к формированию затвердевающих цилиндров из остатков жидкого металла, остающегося на поверхности.

Расплавленный металл окисляется в среде водяного пара. Тонкая плёнка образовавшихся оксидов покрывает относительно крупные гранулы отходов, защищая их от дальнейшего окисления, так что содержание оксида внутри их достаточно мало. Наименьшие гранулы, имеющие $10^{-6} - 10^{-5}$ см. в диаметре, окисляются полностью. Ввиду того, что образовавшиеся оксиды находятся в аморфном состоянии, их невозможно обнаружить рентгеновским методом, однако металлографическое исследование показывает много точечных включений оксидной фазы. Таким образом, оксидная фаза присутствует в виде плёнок на поверхности образовавшегося материала и в виде вкраплений на нём. Количественное содержание оксидов зависит от свойств электродных материалов и от среды, в которой они находятся. Однако наибольшее влияние оказывают свойства электрического разряда, а именно, их содержание значительно возрастает с увеличением периода разряда при неизменной силе разряда [1, 2].

Вторичный материал, образовавшийся из гранулированных отходов электроэрозионной обработки, в целом представляет собой неоднородное пористое вещество серого цвета, имеющее много включений блестящего металла. На изломе гранулы множество коричневых частиц, являющихся, вероятно, оксидами железа. Форма гранулированных отходов среднего и крупного размеров близка к сферической. Гранулы покрыты оксидной плёнкой. Гранулированные отходы представляют собой комплексный агломерат.

Химический состав элементов никельсодержащего сплава ХН63МЮТБВ-ВД, обработанного методом электрического разряда, следующий: % 16,0 – 18,0 Cr, 1,5 – 3,0 Ti, 2,5 – 3,5 Al, 0,5 – 1,5 W, 3,0 – 6,0 Mo, 0,5 – 2,0 Nb, 0,05 – 0,15 C, до 0,02 Y, до 0,05 B, до 0,01 Mg, и не более 0,4 Si, 0,4 Mn, 0,01 S, 0,01 P. Среднее содержание базовых элементов в пробе данного вторичного материала следующее: % 63,00 Ni, 17,35 Cr, 6,36 Fe, 5,57 Mo, 3,60 W, 3,35 Ti и 0,73 Co. Общеизвестно, что данные элементы широко применяются в качестве легирующих присадок к чугунам и сталям.

Восстановление гранулированных отходов в твёрдом состоянии

Уменьшение размеров гранулированных отходов из пробы осуществлялось дроблением их в лабораторном шаровом грануляторе. Далее продукт смешивался с порошкообразным углеродом и восстанавливался в высокотемпературной камере специально разработанной электрической криптоловой печи с автоматическим управлением при температурах 1550 – 1700°C. Печь обеспечивает равномерное распределение теплоты по всей рабочей поверхности, чего трудно достичь в других печах. Обычно такое восстановление проводится при значительно более низких температурах [3], однако, было решено применить более высокую температуру для ускорения процесса восстановления.

Измельчённый материал с шихтой помещается в высокотемпературную камеру при заданной температуре и выдерживается в течение определённого времени. Продукт охлаждается на воздухе, после чего его металлическая и неметаллическая фракции разделяются. Наряду с исходным вторичными материалами полученные фракции подвергаются исследованию на рентгеновском

флюоресцентном анализаторе «Спрут», рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2» и электронном микроскопе «РЕММА-101А». Основные результаты приводятся в табл.1.

Таблица 1. Фазовый состав материалов

Вторичные материалы	Продукт восстановления	
	Восстановленная фракция	Окисленная фракция
Ni-Cr-Co-Mo Cr-Fe-Ni γ -FeNi $\text{Ni}_3(\text{AlTi})\text{C}$ γ -FeC $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{22}\text{Mo}_4\text{NbNi}_{10}\text{Si}_{19}$ Co_3Ti	Ni-Cr, Co-Ni-Mo, Ni-Cr-Fe, CrFeNbNi $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$ $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ Mo_2C $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	NiO $(\text{MgFe})(\text{CrAl}_2)\text{O}_4$ CoWO_4 MoOC $\text{Cr}_7\text{Nb}_4\text{Si}_8$ FeO TiO AlNi_2Ti

Приведённый анализ гранулированных отходов показывает наличие твёрдых металлических вкраплений и карбидов, которые попадают с чугунного электрода, используемого в ходе обработке деталей электродуговым станком. Но содержание упомянутых карбидов не превышает 1%, поскольку значительная часть углерода уходит в газовую фазу, главным образом, в виде соединений с кислородом, образующимся в процессе разложения рабочей жидкости – воды во время разряда.

Вероятно, оксидная плёнка на гранулированных отходах разрушается под действием высоких температур и восстановительной среды, образующейся с применением порошкообразным углеродом в шихте. Большая часть твёрдых металлических вкраплений преобразуется. Процессы карбонизации и восстановления протекают одновременно. Доля металла в конечном продукте составляет 55,49% при оптимальных условиях восстановления. Соответствующая цифра при наименее благоприятных условиях, когда углерод совсем отсутствует в шихте, составляет 21,50%.

Легирование чугуна

Чугун часто легируется для улучшения его физико-механических свойств, а именно: прочности, пластичности, вязкости, электропроводности, магнито-проводности, устойчивости к радиации и коррозии в агрессивных средах и т.п.

Оптимальная гармонизация затвердения и стабильности в процессе выдержки и для разных типов хрупкости, дисперсионного упрочнения (твердения) или разложения в твёрдой фазе достигнуто комбинацией легирующих элементов в сером чугуне. Влияние нескольких легирующих элементов на формирование структуры чугуна показано в таблице 2.

Почти все приведённые в таблице элементы препятствуют осаждению феррита и усиливают дисперсию перлита, исключением является титан. В то же время V, Mo и Cr облегчают процесс измельчения структуры перлита. Они значительно улучшают механические свойства чугуна. Процесс застывания метал-

ла в более тонких его частях предотвращается никелем и титаном. Эффективность легирования зависит от формы графитных включений и содержания углерода в железе. При меньшем содержании углерода действие легирования в плане улучшения механических свойств усиливается.

Таблица 2. Влияние легирующих элементов на структуру серого чугуна

Элемент	Пределы наличия, %	Влияют на		
		Графитизация	Графитные включения	Металлическая основа
Mo	0,2 – 0,8	Тот же эффект	Тот же эффект	Тот же эффект
Cr	0,2 – 0,7	Значительно замедляется	Минимальный	Тот же эффект
Cu	0,5 – 2,0	Ускоряется в ходе кристал- лизации	Незначительно	Тот же эффект
Ni	0,5 – 3,0		Незначительно	Тот же эффект

Среди широко используемых в литейном производстве легирующих элементов только никель с увеличением его добавки непрерывно повышает весь комплекс механических свойств как обычных, так и высокопрочных чугунов с шаровидным графитом. Но наиболее интенсивно проявляется его влияние лишь при средних добавках (до 2—3%). Дальнейшее значительное повышение содержания никеля сопровождается опасностью появления в отливках структуры мартенсита и, с экономической точки зрения, его повышение целесообразно только для достижения специальных свойств указано в работе [4].

Наиболее благоприятным для механических свойств чугунов является комплексное легирование, когда сочетаются и слабо упрочняющие элементы, карбидообразующие и карбидонеобразующие. Широко известно в практике изготовления отливок наиболее ответственного назначения комплексное легирование Cr и Ni или Cr, Ni и Mo [5]. При сочетании легирующих добавок обычно отношение карбидонеобразующих элементов (Ni, Si, Al, Cu) к карбидообразующим (Cr, Mn, Mo) принимается как 4:1, 3:1, 2:1.

Значительное повышение окалиностойкости и ростоустойчивости обычного серого чугуна может быть достигнуто при комплексном легировании хромом и никелем. При этом защитные свойства чугунов формируются главным образом за счет легирования сплава хромом. Роль никеля косвенна и проявляется в общем улучшении структуры отливок из серого чугуна. По этой причине при одном и том же содержании хрома, чем больше отношение Cr:Ni, тем выше окалиностойкость чугунов.

Усиление эффекта легирования чугуна свойственно практически всей группе рассматриваемых элементов. Оно происходит, главным образом, за счёт легированию феррита и, соответственно, получения более мелкой структуры металлической матрицы серого чугуна. В некоторых случаях действие легирования сопровождается эффектом измельчения углеродных включений с соответствующим улучшением пластичности и ковкости чугуна. Обычно такой эф-

фект происходит при умеренном легировании 0,2 – 0,5% Cr и Mo, либо при достаточно насыщенном легировании сильными карбидообразующими элементами – Ti, V, Nb (Cb). Одновременное усиление прочности и хрупкости чугуна наблюдается при более высоком содержании Cr.

Оптимальное содержание легирующих элементов получено из сравнительного анализа степени их влияния на прочность и пластические свойства железа в условиях статических и динамических нагрузок. Эти условия учитывались при определении оптимальных пределов содержания легирующих элементов для серого чугуна. Некоторые рекомендации из [4, 5] для элементов, встречающихся в сплавах на основе никеля, приводятся в таблице 3.

Таблица 3. Оптимальное содержание легирующих элементов в чугуне.

Элемент	Содержание, %	Увеличение σ_B , %	Изменение поперечного сечения, %
Cr	0,5 – 1,0	4 – 6	+10 (для 0,5%)
Mo	0,6 – 1,0	12 – 15	+40 – 50 (для 0,6%)
W	2 – 3	20 – 30	–
V	0,3 – 0,5	6 – 7	-4, +4
Ti	0,10 – 0,15	2 – 5	–
Ni	1,5 – 2,5	3 – 7	+4

Легирование Mo улучшает в основном все механические свойства серого чугуна, особенно это касается эластичности на удар. Например, добавление 0,1% Mo к железу вызывает почти двойное увеличение эластичности [6]. Сопротивление усталости чугуна в достаточной степени улучшается при сочетании Mo с Cu, Ni, или Ni – Cr. Высокое сопротивление и прочность металлической матрицы в широком спектре температур достигается, когда чугун с высоким содержанием Cr легируется 2 – 3% Mo наряду с 3 – 4% Mn [7]. Cr и Mo также применяются в качестве легирующих элементов чугуна при изготовлении сёдел клапанов для двигателей с целью улучшения их механико-температурных характеристик [8].

Плавление чугуна

Дальнейшее восстановление гранулированных отходов было проведено применением малоизвестного приёма, который облегчает реакции восстановления оксидов при соответствующем снижении энергетических и материальных затрат. Основная его идея заключается в организации восстановительной реакции для частично окисленных гранул. Это осуществляется путём их взаимодействия с углеродом и кремнем, находящимся в чугуне, с целью легирования жидкого чугуна. Очевидно, что такой процесс упрощает кинетику полезных реакций восстановления окисленных частиц, поскольку происходит в жидком состоянии. Гранулированные отходы можно легко ввести в жидкий чугун, поскольку они имеют форму естественного агломерата. Кроме того, такое введение вызывает существенное восстановление оксидов Cr, Ni и Mo в среде жид-

кого железа. Более того, рассматриваемый процесс частично обеспечивает себя энергией, поскольку реакция восстановления Cr_2O_3 серой, растворённой в жидком железе, имеет мощный экзотермический характер. Эта реакция является доминантной для рассматриваемой системы [9]. В то же время, значительный экзотермический эффект не характерный для реакций других оксидов с твёрдыми углеродным и кремниевым восстановителями. Лабораторные исследования российских учёных по восстановлении руд оксидов никеля с чугуном подтвердили изложенные выше соображения [10].

Частично восстановленные гранулированные отходы применялись в качестве легирующих присадок к чугуну в индукционной печи. Данный тип печей был выбран для обеспечения лучшего контроля температурного режима при выполнении операций по легированию в сравнении с куполообразными или электрическими дуговыми печами, часто используемыми в производстве чугуна.

Индукционная печь емкостью 160 кг была компактно загружена шихтой, перемешанной с порошковым углеродом. Легирование производилось при температуре плавки $1450 - 1510^\circ\text{C}$. Частично восстановленные гранулированные отходы в качестве легирующей присадки полностью восстанавливаются до FeNi и частично FeCr в плавке. Химический состав экспериментального и базового чугуна приводится в таблице 4.

Сравнение проводится по экспериментальному и базовому чугуну со свойствами: предел прочности на растяжение более 196 МПа, прочностью на изгиб более 392 МПа, жёсткостью по Бринеллю в пределах 170 – 241НВ. Чугун содержит в среднем %: 3,4 C, 1,8 Si, 0,8 Mn, не более 0,2 P, не более 0,15 S. Предел прочности на растяжение после легирования возрос на 12%, а жёсткость соответственно на 5%. Такой эффект был достигнут вследствие утончения форм графита и его более равномерного распределения в металлической матрице экспериментального чугуна.

Таблица 4. Состав чугуна, %

Элемент	Базовый	Экспериментальный
Углерод	3,29	3,45
Кремний	2,28	2,25
Марганец	0,76	0,77
Фосфор, не более	0,062	0,081
Сера, не более	0,124	0,067
Хром	0,21	0,208
Никель	0,24	0,28
Титан	-	0,023
Вольфрам	-	0,016
Молибден	-	0,027

Выводы

Подробно проанализирован процесс образования гранулированных отходов электроэрозионной обработки изделий из сложнолегированных сплавов.

Определены вид, форма и химический состав образовавшихся сложных соединений.

Восстановление твёрдых окисленных частиц производилось в криптоловой печи с равномерным температурным полем в 1550 – 1700°C. В качестве восстановителя использовался порошковый углерод. Оптимальные условия восстановления способствовали образованию свыше 55% металлической составляющей в конечном продукте.

Частично восстановленные гранулы были использованы в качестве легирующей присадки при плавке чугуна. Сравнение экспериментального и базового чугуна демонстрирует значительное улучшение механических свойств первого.

Подробно рассмотрено влияние Ni, Cr, Ti, W, Mo, V, Nb (Cb), основных компонентов вторичных отходов, при легировании на свойства чугуна. Показан положительный эффект легирования чугуна элементами из гранулированных окисленных отходов.

Литература

1. Фоминский Л.П. Особенности порошка, получаемого электроэрозионным диспергированием чугуна в воде / Фоминский Л.П., Левчук М.В., Мюллер А.С. // Электронная обработка материалов. -1986.- №3.- С. 11-14.
2. Фотеев Н.К. Технология электроэрозионной обработки / Фотеев Н.К. - М. : Машиностроение, 1980. - 184с.
3. Гленн Е. Хоффман и др. Углеродотермическое восстановление оксида никеля и железоксида с примесью печной пыли в инертной атмосфере при повышенных температурах. Съезд EPD, 2005, ред. М. Е. Шлайсингер // TMS The Minerals, Metals & Materials Society, 2005. – С. 445-453.
4. Бобро Ю.Г. Легированные чугуны / Бобро Ю.Г. - М. : Metallurgy, 1976. - 288с.
5. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов. / [С.Н. Леках, М.Н. Мартынюк, А.Г. Слуцкий и др.]; под ред. С.Н. Лекаха. - Мн. : Навука і тэхніка, 1996.- 173с. – ISBN 5-343-0172-X.
6. Пивоварский Е. Высококачественный чугун / Пивоварский Е. В 2 т. М. : Metallurgy, 1965.- 1250с.
7. Иваненко С.М., Александров Б.И. Влияние легирующих элементов на свойства высокохромистого чугуна. // Литейное производство.- 1991.- №1.-С.13-14.
8. Грабовый В.М., Слынько Г.И., Волчок И.П. Технология производства чугуна для седел клапанов двигателя. // Литейное производство.- 1992.- №8.-С.6-8.
9. Риеколла-Ванханен М. Финский экспертный доклад о лучших технологиях производства феррохрома. : Финский институт окружающей среды, 1999.
10. Тарасов А.В., Ковган П.А., Парецкий В.М. Интенсификация восстановления оксидно-никелиевых руд // Техническая программа 133-й ежегодной выставки «ТМС-2004». – 2004. - №18.